

Estereoquímica da oxima da α -lapachona, em solução e cristal

Andrea Rosane da Silva (PG)^{1*}, Aurélio Baird B. Ferreira (PQ)¹, Marcelo H. Herbst (PQ)¹, Bauer de Oliveira Bernardes (PG)¹, Lorenzo do Canto Visentin (PQ)². * (andrea.rosane@oi.com.br)

¹ PPGQ-DEQUIM-ICE-UFRJ-BR 465, Km 7-Seropédica-Rio de Janeiro-CEP 23890-000.

² IQ-UFRJ, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A-Cidade Universitária-Rio de Janeiro-CEP 21941-909.

Palavras Chave: Naftoquinonas, α -lapachona, oxima.

Introdução

Nas plantas da família bignoniáceas encontra-se uma grande diversidade de classes de constituintes químicos, sendo as naftoquinonas a classe das substâncias mais encontradas.¹

Em bignoniáceas o lapachol (**1**) (fig. 1) é a naftoquinona mais abundante.^{2,3} O lapachol (**1**) pode ser facilmente convertido nos seus isômeros α - (**2**) e β -lapachona (**3**) em meio ácido. Recentemente Lemos e col. descreveram a obtenção de duas oximas (**4** e **5**) de estereoquímica Z, através da reação do lapachol (**1**) com cloridrato de hidroxilamina.⁴ No presente trabalho, reação análoga a partir de (**2**), forneceu somente (**4**).

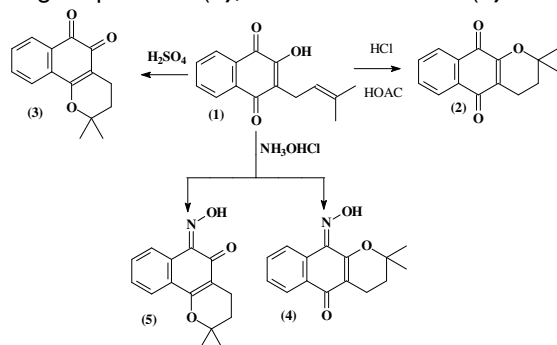


Figura 1: lapachol (**1**), α -lapachona (**2**), β -lapachona (**3**), oximas da α -lapachona (**4**) e da β -lapachona (**5**).

Resultados e Discussão

A reação foi feita adicionando-se 10 mL de solução 5% de NaOH em metanol, 242,0 mg (1,000 mmol) de α -lapachona, e 75 mg (1,086 mmol) de cloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), e mantendo sob agitação por 2 duas horas. Após neutralização com ácido acético e filtração a vácuo, adicionou-se sulfato de sódio anidro, filtrou-se de novo, e o solvente foi retirado em evaporador rotatório. Recristalização de etanol forneceu 96,2 mg (37%) de um sólido amarelo caracterizado por IV, EM e RMN de ^1H e ^{13}C , onde foi possível observar que, em solução (clorofórmio deuterado) a oxima tinha a mesma estereoquímica Z observada por Lemos e col., com um sinal bem característico em 12,25 ppm, correspondente a ligação de hidrogênio intramolecular. Contudo, monocristais da oxima foram analisados por difração de raios-X, e foi constatado que em fase sólida o composto apresenta estereoquímica E, como mostrado na figura 2.

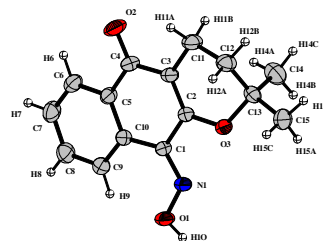


Figura 2. Oxima da α -lapachona com estereoquímica E.

As interações intermoleculares indicadas abaixo, em fase sólida, proporcionam a formação de dímeros. Estas interações de hidrogênio clássicas formam anéis de 5 e 6 membros bem planos (Figura 3). O ângulo entre os planos formados pelos átomos N1/O1/H1O^i e $\text{N1}^i/\text{O1}^i/\text{H1O}^i$ é $1.2(1)^\circ$. Este ângulo confirma que as duas moléculas que formam o dímero estão praticamente no mesmo plano.

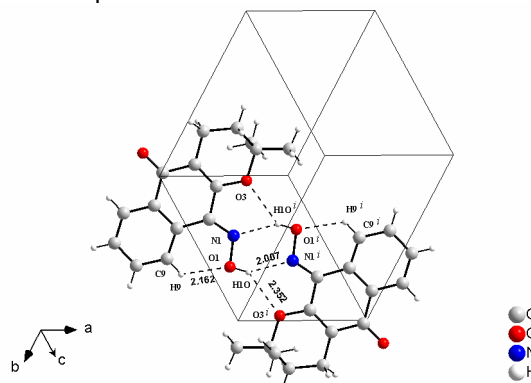


Figura 3: Dímero da oxima, código de simetria (i) = 1-x, 2-y, 1-z.

Conclusões

Em fase líquida a oxima apresenta estereoquímica Z, e em fase sólida a mesma tem estereoquímica E. Estudos de modelagem molecular estão em curso.

Agradecimentos

LDRX-UFF e CAPES

¹ De Oliveira, A. B.; Raslan, D. S.; Miraglia, M. C. M.; Mesquita, A. A. L.; Zani, C. L.; Ferreira, D. T.; Maia, J. G. S. *Química Nova*, **1990**, 13(4), 302.

² Hussain, H.; Krohn, K.; Ahmad, V.G.; Miana, G.A.; Greend, I. R. *Arkivoc*, **2007**, (ii), 145.

³ Fonseca, S. G. C.; Braga, R. M. C.; De Santana. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **2003**, 84(1), 9.

⁴ Lemos, T. L. G.; Monte, F.J. Q.; Santos, A.K. L.; Fonseca, A. M.; Santos, H. S.; Oliveira, M. F.; Costa, S. M. O.; Pessoa, O. D. L.; Braz-Filho, R. *Natural Product Research*, **2007**, 21(6), 529.